

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. ⁶ H01L 21/304	(11) 공개번호 (43) 공개일자	10-2001-0019612 2001년03월 15일
(21) 출원번호	10-1999-0036126	
(22) 출원일자	1999년08월28일	
(71) 출원인	한국과학기술원 윤덕용	
(72) 발명자	대전 유성구 구성동 373-1 소재현 대전광역시유성구구성동373-1 오민호 인천광역시부평구부평1동65-7 배선혁 대전광역시유성구구성동373-1 양승만 대전광역시유성구어은동99한빛아파트131동1503호 김도현 대전광역시유성구어은동99한빛아파트132동1002호	
(74) 대리인	황이남, 박형준	

심사청구 : 있음

(54) 웨이퍼 폴리싱용 실리카 슬러리의 제조 방법

요약

본 발명은 웨이퍼 폴리싱용 실리카 슬러리의 제조 방법에 관한 것으로, 좀더 상세하게는 기상법이나 침전법 등 기존의 상용화된 방법으로 제조된 실리카 입자가 갖는 모양의 불규칙성과 크기의 제한성 등을 개선시킨 상용화된 실리카 입자를 성장핵으로 한 웨이퍼 폴리싱용 실리카 슬러리의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명의 목적은 비교적 가격이 저렴하고 널리 상용화되어 있는 열분해 실리카와 침전법으로 제조된 콜로이드 실리카를 성장핵으로 사용하여 TEOS를 물과 가수분해·축중합 반응을 일으켜 성장시킴으로써 스토버(Stober) 방법의 단점을 극복하고, 다양한 크기의 성장 핵을 사용하고, 반응물의 양을 조절함으로써 원하는 크기의 실리카 입자를 제조하여, 다양한 형태의 다양한 크기와 표면 거칠기를 갖는 실리콘 웨이퍼의 표면을 연마할 수 있고, 차후의 실제 반도체 공정의 화학적·기계적 연마공정에도 사용 가능한 실리카 슬러리를 제조하는 방법을 제공함에 있다.

본 발명은 이러한 목적을 달성하기 위하여 비교적 가격이 저렴하고 널리 상용화되어 있는 열분해 실리카와 콜로이드를 성장핵으로 사용하기 위한 전처리 과정을 거친 후, 입자성장 반응을 통해서 원하는 크기의 실리카 입자를 제조한 다음, 제조된 실리카 입자 분산매를 알코올에서 물로 치환하고 첨가제를 사용한 후 간단한 후처리과정을 거쳐 웨이퍼 폴리싱에 사용될 수 있는 실리카 슬러리를 제조하는 방법을 채택하였다.

대표도

도7a

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 성장핵을 사용하지 않은 습법으로 제조한 실리카 입자,

도 2는 전처리를 하지 않은 열분해 입자의 성장 반응 결과, 도 2(a)와 2(b)는 전처리를 하지 않고 물에

분산시킨 열분해 실리카 입자핵, 도 2(c)와 2(d)는 전처리를 하지 않고 성장시킨 열분해 실리카 입자, 도 3은 전처리를 거친 열분해 실리카 입자의 성장 반응 결과, 도 3(a)는 전처리를 한 후 물에 분산시킨 열분해 실리카 입자핵, 도 3(b)는 전처리를 한 후 성장시킨 열분해 실리카 입자, 도 4는 전처리를 하지 않은 콜로이드 실리카를 성장 핵으로 사용한 입자 성장 반응 결과, 도 4(a)는 성장핵으로 사용된 콜로이드 실리카 (Ludox AS-40), 도 4(b)는 성장핵으로 사용된 콜로이드 실리카에 TEOS 180ml를 반응시켜 제조된 실리카 입자, 도 4(c)는 TEOS 120ml를 추가적으로 반응시켜 제조한 실리카 입자, 도 5는 전처리를 한 콜로이드 실리카를 성장 핵으로 사용한 입자 성장 반응 결과, 도 5(a)는 TEOS 180ml를 반응시켜 제조된 실리카 입자, 도 5(b)는 TEOS 120ml를 추가적으로 반응시켜 제조한 실리카 입자, 도 6은 첨가제의 조성에 따른 실리콘 웨이퍼 표면의 제거 속도, 도 6(a)는 Monoethanolamine의 농도에 따른 연마속도의 변화, 도 6(b)는 TMAH의 농도에 따른 연마속도의 변화, 도 7은 성장핵을 사용하여 제조한 실리카 슬러리를 사용하여 연마한 실리콘 웨이퍼의 연마속도와 평탄도의 결과를 나타낸 것으로, 도 7(a)는 SRAG를 실리카 슬러리, 도 7(b)는 SRLG, 도 7(c)는 SRMix를 실리카 슬러리로 한 결과를 나타낸 것이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 웨이퍼 폴리싱용 실리카 슬러리의 제조 방법에 관한 것으로, 좀더 상세하게는 기상법이나 침전법 등 기존의 상용화된 방법으로 제조된 실리카 입자가 갖는 모양의 불규칙성과 크기의 제한성 등을 개선시킨 상용화된 실리카 입자를 성장핵으로 한 웨이퍼 폴리싱용 실리카 슬러리의 제조방법에 관한 것이다.

균일한 크기와 모양을 갖는 입자 분산계는 촉매, 화인세라믹스, 도료, 의약품, 사진 감광제 등 매우 광범위한 분야에 활용되고 있어 그 산업적인 부가가치가 매우 높고, 안정성이 높은 단분산계는 광학적, 자기적 콜로이드 물성이 균일하다는 장점을 가지고 있기 때문에, 수 μm ~수 nm 크기의 균일한 크기분포를 갖는 입자제조에 많은 연구가 진행되고 있다.

또한, 무기재료 공정에서 많은 연구가 진행되어지고 있는 솔젤법은 다성분계에서 화학적 균일성이 뛰어나고, 상대적으로 낮은 소결온도에서도 높은 비표면적을 가지는 장점을 갖는다.

솔젤법에 의한 테트라에틸로쏘실리케이트(tetraethylorthosilicate ; 이하 TEOS)의 중합반응은 사용되는 산 또는 염기의 촉매에 따라서 변화한다. 일반적으로 산촉매를 사용할 경우 입자로의 성장보다는 3차원적 망상구조의 젤이 형성되며, 염기촉매 (보통 암모니아 또는 암모니아수)의 사용시에는 구형의 입자가 제조된다.

솔젤법을 이용하여 단분산 구형 입자를 제조하는 연구는 기존의 많은 연구자들에 의해 수행되어져 왔다. 스토버(Stober) 등은 염기 분위기하에서 알코올 용매에 테트라알콕시실레인(tetraalkoxisilane)를 물과 가수분해 및 축중합 반응을 시켜 균일한 크기의 구형 실리카 입자를 제조하였다 ((J. Col. & Intf. Sci. 26, 26-92 (1968)). 그러나, 이 방법에 의해 제조된 구형의 실리카 입자들의 경우 무게분율이 너무 낮으며, 반응물인 TEOS (($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)의 가격이 매우 고가인 단점을 가지고 있기 때문에 산업적 응용이 거의 불가능하고, 모델 입자로서 연구용 또는 실험용 등의 제한적인 용도로만 사용되고 있다.

스토버(Stober) 등의 연구 이후로 이러한 반응에 대한 테트라알콕시실레인의 농도와 물의 농도, 암모니아의 농도, 반응온도 등의 매우 다양한 변수에 의한 영향들이 연구되고 있다.

보그쉬(Bogush) 등은 기존의 스토버(Stober)등이 제조한 실리카 입자를 핵 (seed)로 사용하여 TEOS를 가수분해, 중합반응을 통해 실리카 입자를 성장시키고 질량분율을 높였는데, 다양한 농도의 TEOS, 암모니아, 물을 사용한 입자성장 반응을 통해서 각 반응물 농도와 입자크기의 상관관계식을 제시하였다 (J. Non-Cryst. Solids. 104, 95-106 (1988)).

또한, 코에넨(Coenen) 등은 콜로이드 실리카(Ludox AS-40)를 성장 핵으로 사용하여 보다 고농도의 균일한 크기의 실리카 입자분산계를 제조하였다 (J. Col. & Intf. Sci., 124, 104-110 (1988)).

그러나, 이러한 솔젤법을 사용하여 제조한 입자의 경우 입자의 농도가 낮다는 점과 용매로 알코올이 사용되기 때문에 수용액상에 입자들을 다시 분산 시켜야한다는 두 가지의 문제점이 발생하게된다

한편, 현재 상용화되어 널리 사용되는 침전법으로 제조된 루독스(Ludox)의 경우, 입자 입자가 20nm 내외의 매우 작은 실리카 입자로 구성되어 있고, 솔젤법으로 제조된 입자들에 비해 상대적으로 입자들의 크기의 분포가 넓다. 또한, 기상법으로 제조된 열분해 실리카의 경우도 역시 대부분 일차 입경의 크기가 40nm 이하의 크기와 넓은 크기분포를 갖지며 입자의 형태가 불규칙하다는 단점을 가지고 있다.

발명이 이루고자하는 기술적 과제

이에 본 발명자들은 솔젤법의 단점인 경제성을 높이고 원하는 크기의 단분산 실리카 입자를 제조하기 위하여 연구를 수행한 결과, 기존의 상용화된 열분해 실리카와 콜로이드 실리카와 같은 수십nm 크기의 실리카 입자들을 핵으로 사용하여 솔젤법을 통해 입자성장반응을 시키고, 이때 성장 핵으로 사용되는 실리카 입자들의 고른 성장을 위해서 거치는 전처리 과정과 성장된 입자를 웨이퍼 연마에 사용할 수 있도록 후처리 과정을 거쳐 웨이퍼 폴리싱용 실리카 슬러리를 제조할 수 있는 방법을 알아내고 본 발명을 완성하였다.

따라서, 본 발명의 목적은 비교적 가격이 저렴하고 널리 상용화되어 있는 열분해 실리카와 침전법으로 제조된 콜로이드 실리카를 성장핵으로 사용하여 TEOS를 물과 가수분해·축중합 반응을 일으켜 성장시킴으로써 스토버(Stober) 방법의 단점을 극복하고, 다양한 크기의 성장 핵을 사용하여 반응물의 양을 조절함으로써 원하는 크기의 실리카 입자를 제조하여, 다양한 형태의 다양한 크기와 표면 거칠기를 갖는 실리콘 웨이퍼의 표면을 연마할 수 있고, 차후의 실제 반도체 공정의 화학적·기계적 연마공정에도 사용 가능한 실리카 슬러리를 제조하는 방법을 제공함에 있다.

본 발명은 이러한 목적을 달성하기 위하여 비교적 가격이 저렴하고 널리 상용화되어 있는 열분해 실리카와 콜로이드를 성장핵으로 사용하기 위한 전처리 과정에 의해 제조된 실리카 입자 분산매를 알코올에서 물로 치환하고 첨가제를 사용한 후 간단한 후처리과정을 거쳐 웨이퍼 폴리싱에 사용될 수 있는 실리카 슬러리를 제조하는 방법을 채택하였다.

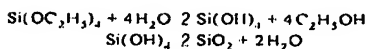
발명의 구성 및 작용

이하, 본 발명을 구체적으로 설명하고자 한다.

본 발명은 열분해 실리카 입자와 콜로이드 실리카 입자를 성장핵으로 사용하고, TEOS를 전구체로 하여 물과의 가수분해·축중합 반응을 통해서 구형의 균일한 크기의 실리카 입자 즉, TEOS와 물의 가수분해·축중합 반응을 이용하여 제조된 균일한 크기분포를 갖는 구형 실리카 입자를 수용액상에 분산시켜서 첨가제를 사용한 후처리과정을 거쳐서 실리콘 웨이퍼의 연마 및 평탄화에 사용될 수 있는 실리카 슬러리를 제조하는 방법에 관한 것이다.

열분해 실리카의 경우 고온에서 반응이 일어나게 되므로 입자의 강도가 매우 높으며, 주로 침전법으로 제조되는 콜로이드 실리카의 경우 역시 밀도가 2.2 g/ml로, 일반적인 실리콘 알콕사이드 전구체를 사용한 가수분해·축중합 반응으로 제조된 실리카 입자의 밀도 (1.8 ~ 1.6 g/ml)보다 높아 견고한 구조를 지니게 된다. 따라서, 실리콘 웨이퍼의 연마 공정에 사용될 경우 상대적으로 높은 기계적 연마 성능을 보일 수 있다. 따라서, 전술한 실리콘 알콕사이드 전구체를 사용한 가수분해·축중합 반응으로 제조된 실리카 입자를 실리콘 웨이퍼의 연마 공정에 사용하기 위해서는 입자들이 견고한 구조를 갖도록 후처리 공정이 필요하다.

본 발명에서는 마이크로미터 이하의 구형 실리카의 제조를 목적으로 하므로 높은 pH에서 반응을 수행해야 하기 때문에, TEOS의 가수분해와 축중합반응의 단계를 거치게 되는데 이 단계의 알려진 반응식은 아래와 같다.



열분해 실리카를 성장핵으로 사용할 경우, 열분해 실리카의 농도와 입자성장 반응에 참여하는 TEOS의 양과 성장핵으로 사용되는 열분해 실리카의 분산성이 최종적으로 얻어지는 실리카 입자의 모양과 크기, 크기분포, 무게 분율 등에 중요한 영향을 주게 된다. 본 발명에서는 열분해법으로 제조된 실리카 입자로 에어로실 0X-50 (Degussa Co.)을 사용하였다.

우선 고체상의 열분해 실리카 입자를 증류수에 분산시킨다. 이때, 열분해 실리카 입자들이 쉽게 충분히 분산되지 않고 입자들끼리 뭉쳐있기 때문에 충분한 전처리를 한 후에 반응을 수행하는 것이 필수적이다.

전처리 방법으로 열분해 실리카 입자를 물에 분산시키고 일주일에서 열흘 정도 장시간 동안 침전시켜 아주 크게 응집된 입자들을 침전시킨후, 상층액만을 분리하여 지르코니아 볼밀(ball mill; 지름=0.5mm)과 섞어 페이트셰이커(Paint Shaker)를 사용하여 약 3~5시간, 바람직 하계는 4시간 동안 격렬하게 교반하여 뭉쳐진 열분해 실리카 입자를 고르게 분쇄한다. 전처리된 0X-50 분산수용액은 초음파를 사용하여 입자 개개로 떨어뜨리는 소니케이션(Sonication) 처리를 약 10분에서 30분, 바람직 하계는 25분에서 30분 정도 수행한다.

이러한 성장핵의 전처리과정을 통해서 증류수에 고르게 분산된 열분해 실리카 입자의 농도를 0.002~0.2g/ml 정도로 유지하고, 열분해 실리카 수용액의 부피의 약 4배의 알코올을 용매로 사용하는 것이 바람직하다. 용매로는 메틸알코올, 에틸알코올, 프로판올, 부탄올등을 모두 사용할 수 있지만, 에틸알코올을 사용하는 것이 가장 효과적이다.

용매인 에틸알코올을 미리 반응기에 넣고 항온조를 사용하여 온도를 25°C로 고정한 후 암모니아수를 첨가하여 pH를 약 11~11.5의 범위가 되도록 한다. 다음에 미리 앞서 서술한 방법으로 전처리된 열분해 실리카를 포함한 수용액을 가하고 최종적으로 TEOS를 열분해 실리카와의 물비가 1~2 정도 되도록 첨가하여 약 8시간 반응을 시켜 실리카 입자를 성장시킨다. 이때 TEOS의 주입은 한번에 모두 주입하여도 되지만,

두 번 내지 세 번에 나누어 주입하는 것이 더욱 균일한 크기의 실리카 입자를 얻을 수 있고으며, 반응 도중에 살리식산 (salisic acid)의 농도가 너무 높아져 겔화되는 현상을 막고 입자 성장을 고르게 하기 위해서는 첨가되는 TEOS의 양을 점점 줄이는 것이 바람직 하다. 열분해 실리카를 성장 핵으로 하는 입자 성장법을 통해서 최종 질량 분율을 약 2~3배 향상시킬 수 있다.

콜로이드 실리카를 성장 핵으로 사용할 경우, 콜로이드 실리카 입자의 농도와 입자성장 반응에 참여하는 TEOS의 양과 성장 핵으로 사용되는 콜로이드 실리카의 분산성이 입자 성장 반응을 통해 최종적으로 얻어 지는 실리카 입자의 모양과 크기, 크기분포, 무게 분율 등에 중요한 영향을 주게 된다. 본 발명에서는 대표적인 상용화된 콜로이드 실리카인 루독스(Ludox AS-40: Dupont Co.)를 사용하였다.

우선 액상의 콜로이드 실리카 입자를 증류수에 희석시킨다. 이때, 콜로이드 실리카 입자들이 쉽게 충분히 분산되지 않고 입자들끼리 뭉쳐있기 때문에 충분한 전처리를 한 후에 반응을 수행하는 것이 필수적이다. 콜로이드 실리카는 물에 이미 분산되어 있는 형태로 전술한 열분해 실리카에 비해서 상대적으로 분산성이 좋으므로 전처리 방법으로는 콜로이드 실리카 용액을 증류수로 1~2배 정도, 바람직 하게는 약 1.67배로 희석하는 것이 효과적이다. 또한, 증류수를 사용하여 희석할 때, 정전기적 반발력의 감소를 막기 위해서 암모니아 수용액을 콜로이드 실리카 용액의 5~10 vol%, 바람직 하게는 약 6.7 vol% 정도로 첨가해주는 것이 바람직하다.

상기와 같이 희석된 콜로이드 실리카 분산수용액은 초음파를 사용하여 입자 개개로 떨어뜨리는 소니케이션 (Sonication) 처리를 약 10분에서 30분, 바람직 하게는 약 20분에서 25분 정도 수행한다. 이러한 성장 핵의 전처리과정을 통해서 증류수에 고르게 분산된 콜로이드 실리카 입자의 농도를 성장 핵으로 사용하고 콜로이드 실리카 수용액의 부피의 약 4배의 알코올을 반응 용매로 사용하는 것이 바람직하다.

용매로는 메틸알코올, 에틸알코올, 프로판올, 부탄올 등을 모두 사용 할 수 있지만, 에틸알코올을 사용하는 것이 가장 효과적이다. 용매인 에틸알코올을 미리 반응기에 넣고 항온조를 사용하여 온도를 25℃로 고정한 후 암모니아수를 첨가하여 pH를 약 11~11.5의 범위가 되도록 한 다음, 전술한 방법으로 전처리된 콜로이드 실리카를 포함한 수용액을 가하고 최종적으로 TEOS를 열분해 실리카와의 몰비가 1~2 정도 되도록 첨가하여 약 8시간 반응을 시켜 실리카 입자를 성장 시킨다. 이때 TEOS의 주입은 한번에 모두 주입하여도 되지만, 두 번 내지 세 번에 나누어 주입하는 것 더욱 균일한 크기의 실리카 입자를 얻을 수 있으며, 반응 도중에 살리식산 (salisic acid)의 농도가 너무 높아져 겔화되는 현상을 막고 입자 성장을 고르게 하기 위해서는 첨가되는 TEOS의 양을 점점 줄이는 것이 바람직하다. 이렇게 콜로이드 실리카를 성장 핵으로 하는 입자 성장법을 통해서 최종 질량 분율을 약 3~5배 향상시킬 수 있다.

습젤법을 사용하여 입자를 제조하였을 경우 입자의 농도가 낮다는 점과 용매로 알코올이 사용되기 때문에 수용액상에 입자들을 다시 분산 시켜야한다는 두 가지의 문제점이 발생하게된다. 본 발명에서는 이러한 문제점을 해결하기 위해서 감압 증발 장치(Vacuum evaporator)와 원심분리기를 사용하여 용매를 에탄올에서 수용액상으로 치환하였다. 감압 증류후의 입자들은 그 크기가 약간 증가하고, 입자들끼리의 응집이 약간 일어나고 있음을 확인 할 수 있었다. 특히, 감압 증류 동안 pH를 유지하기 위해 첨가했던 암모니아가 상당량 제거된 것을 pH 변화를 통해 확인할 수 있었는데, 입자간의 정전기적 반발력을 유지하고 응집을 방지하기 위해서는 pH의 유지가 필수적이다. 따라서 입자 성장 반응 후 용매를 알코올에서 물로 치환하기 위한 감압증류 시에는 지속적으로 pH가 변화하지 않도록, 증류수 1ℓ 에 5~10 ™의 암모니아수를 첨가한 수용액을 공급해주어 증류과정에서의 겔화와 입자의 응집을 방지하여야한다.

본 발명에 사용된 연마 장치는 4", 5", 6" 웨이퍼 전용장비인 Logitech사의 Precision Lapping & Polishing Machine 모델 PM5로서 장비는 크게 실제 연마가 발생하는 일차 연마와 웨이퍼 캐리어 및 슬러리 공급장치로 이루어져 있다.

일차 연마는 연마가 발생하는 부분으로 슬러리 공급장치와 플레이트, 패드 컨디션어로 구성되어 있다. 플레이트 위에는 연마시 웨이퍼와 접촉되는 패드를 부착하며, 패드는 일정한 밀도의 기공을 가지고 있는 폴리우레탄으로 구성되어 있다. 패드 컨디션어는 계속되는 연마에 의해 발생하는 패드의 마모와, 패드의 표면에 사용된 슬러리와 패드의 변형을 제거하는데 사용되며, 폴리비닐로 만들어진 볼러쉬 형태로 되어 있다. 패드 컨디션어는 연마가 끝날때마다 사용되며, 패드의 회전과 동시에 하중을 가하면서 행한다. 웨이퍼 캐리어는 스테인레스 스틸로 만들어지며, 웨이퍼의 장착 및 탈착을 위하여 캐리어의 뒷면을 통하여 진공을 가할 수 있게 구성되어 있다. 연마시 웨이퍼에 가해지는 하중은 캐리어 위에 무게 추를 이용하여 가해지며, 사용된 실리콘 웨이퍼는 (100) 타입의 4인치 웨이퍼이다. 연마 전에 제거속도를 재기위해 웨이퍼의 무게를 측정후, 웨이퍼의 표면에 존재하는 입자 (particle)을 제거하기 위해 SC1(standard cleaning 1: NH₄OH:H₂O₂:H₂O(1:1:10)) 처리를 하고 증류수로 세척한다. 세척 한 후의 웨이퍼의 건조를 방지하기 위해 DI water에 담궈둔다.

또한, 본 발명에서 사용된 일차 연마 패드는 Rodel사의 Suba 600을 사용하였다. 시편을 넣기 전에 패드의 온도를 30℃이상으로 안정화시키며, 패드의 세척을 위해 패드 컨디션어를 이용하여 패드를 단련해 주고 충분히 적셔 준다. 또한 플레이트의 회전을 안정화 시키기 위해 30분간 회전시킨다. 패드의 온도, 플레이트의 회전이 안정된 후 시편을 장입하였으며, 시편을 연마기에 장입하는 동시에 일차 연마 패드에 슬러리를 공급하여 각 실험조건하에서 연마를 행한다. 연마 후 웨이퍼를 세척하기 위해 증류수로 1분간 연마하며, SC1 처리를 하여 잔류입자를 제거한다. 연마가 끝날 때마다 패드의 컨디션닝을 1분간 진행시킨다.

본 발명에서 성장 핵을 사용하여 제조한 실리카 슬러리는 웨이퍼 표면의 거친 부분을 효과적으로 제거하는 것이 주된 역할로 웨이퍼 표면의 평탄도는 약 40~60Å 정도의 값만을 요구하며 주된 성능 평가 척도는 제거율(removal rate), 즉 웨이퍼 표면이 얼마나 효과적으로 깎이었느냐가 된다. 따라서, 본 발명에서는 전술한 열분해 실리카와 콜로이드 실리카를 성장핵으로 하는 입자성장 반응을 통하여 제조된 실리카 슬러리에 연마촉진제인 테트라메틸 암모늄 하이드록사이드 (Tetramethyl ammonium hydroxide ; 이하 TMAH) 와 모노에탄올아민 (Monoethanolamine)을 첨가하여 실리콘 웨이퍼 연마용 실리카 슬러리를 제

조하였다. 이때 첨가되는 연마 촉진제는 아민류 (TMAH, Monoethanolamine 등)를 사용해서 pH 조절과 동시에 살균제 등의 역할을 동시에 수행할 수 있다.

이하 실시예를 통하여 본 발명을 상세히 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 것으로 제공되는 것일 뿐 본 발명의 권리범위가 이들에 의해 한정되는 것은 아니다.

<실시예 1> 열분해 실리카의 전처리 효과와 성장

열분해 실리카인 에어로실 0X-50을 성장 핵으로 사용한 입자성장 실험에서, 성장핵 입자의 전처리 효과를 알아보기 위해서 전처리를 한 경우와 하지 않은 경우를 비교하였고, 성장 반응물의 대표적인 조성의 예를 나타내었다. 이렇게 여러 단계의 전처리를 거쳐 제조된 성장핵을 사용한 입자성장 실험을 표 1과 같은 조성으로 수행하였고, 이렇게 제조된 실리카 입자들을 사용하여 웨이퍼 폴리싱 실험에 사용하였다.

통상적으로 2~3시간 이내에 대부분의 입자성장 반응이 이루어지지만 8시간 동안의 충분한 시간동안 반응을 시켰다. 이렇게 제조된 실리카 입자들은 도 2와 도 3에 성장 핵 입자와 입자 성장 반응 후의 실리카 입자를 전처리 유·무로 구분하여 함께 나타내었다. 도 2와 도 3의 결과에서 알 수 있듯이, 전처리를 하지 않은 입자와 전처리를 거친 입자의 크기와 모양이 상당한 차이를 보이며, 성장 반응을 거친 최종 입자의 크기와 크기 분포에 중요한 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 이는 본 발명에서 제시한 전처리 방법(자유 침강, 초음파 처리, 불 밀에 의한 분쇄)이 보다 균일한 입자 성장 반응에 매우 효과적임을 보여주는 것이다.

<표 2> 열분해 실리카를 성장 핵으로 사용한 입자 성장 반응에 사용된 조성

반응물	몰농도(M)
Aerosil 0X-50	0.70
TEOS(Aldrich 98%)	4.28
H ₂ O(distilled water)	0.14
EtOH(동양화학)	28.6
NH ₄ OH(11.4M)	10.1

<실시예 2> 콜로이드 실리카를 성장 핵으로 하는 입자성장 반응

기존의 상용화된 콜로이드 실리카 중의 하나인 루독스 AS-40의 경우 입자의 평균 지름이 약 18nm 정도의 크기를 가지며 약간의 입자크기 분포를 갖는다. 콜로이드 실리카 (Colloidal silica)를 성장 핵으로 사용하여 입자를 성장시킨 경우와 fumed silica를 성장 핵으로 사용한 경우 등을 비교하여 다음의 표 3에 나타난 조성으로 입자성장 실험을 수행하였으며, 입자들의 성장 반응 결과를 도 5에 나타내었다.

또한, 성장핵의 전처리 효과를 확인하기 위해서 도 4에 전처리를 거치지 않은 성장 핵을 사용한 입자 성장 반응의 결과를 함께 나타내었다.

일반적으로, 루독스 AS-40은 20nm 미만의 크기를 가지는데(도 4(a)), 도 4와 도 5에서 알 수 있듯이 TEOS의 가수분해와 축중합 반응을 통한 입자성장을 통해 약 40nm 정도로 입자크기가 성장하였으며, 입자 크기 분포가 더욱 균일해졌음을 알 수 있다.

그러나, 핵의 농도가 높아질수록 입자들이 뭉치는 경향이 증가하고, 입자들의 균일한 크기로의 성장이 약간씩 저해된다. 따라서, 이를 최소화하기 위해서 소니케이션을 사용하여 성장 핵 용액의 분산성을 높인 후에 입자 성장실험을 같은 조성과 방법으로 수행하였다. 도 5에서 알 수 있듯이 성장 핵이 전처리를 거친 경우 입자들의 분산성이 매우 향상되었으며, 입자의 성장 또한 구형에 더 가깝게 성장하고 있음을 알 수 있다.

<표 2> 콜로이드 실리카를 성장 핵으로 사용한 입자 성장 반응에 사용된 조성

반응물	조성	몰농도
Colloidal Silica (Ludox AS-40, Dupont)	60ml(24gSiO ₂ + 49.1mlH ₂ O)	0.17M
TEOS	180 + 120 + 60ml	0.80M
NH ₄ OH(11.4M)	19ml	0.09M
EtOH	1800ml	21.15M
H ₂ O (distilled water)	100ml	3.53M

<실시예 3> 실리카 슬러리 입자의 후처리 전·후의 연마 결과

상용화된 실리카 입자를 성장 핵으로 사용하여 전처리를 거친 후, 입자 성장 반응을 통해 제조한 실리카

슬러리를 사용하여 실리콘 웨이퍼 연마 실험을 수행하였다.

전술한 바와 같이, 일반적인 실리콘 알콕사이드 전구체를 사용한 가수분해·축중합 반응으로 제조된 실리카 입자의 경우, 기상법으로 제조된 열분해 실리카나 침전법으로 제조된 콜로이드 실리카에 비해서 밀도(1.8 ~ 1.6 g/ml)가 낮아 견고한 구조를 갖기 어렵다. 따라서, 실리콘 웨이퍼의 연마 공정에 사용될 경우 충분한 기계적 연마 성능을 보이기 어려우므로 전술한 바와 같이 실리콘 알콕사이드 전구체를 사용하여 가수분해·축중합 반응으로 입자를 성장시켜 제조한 실리카 입자를 실리콘 웨이퍼의 연마공정에 사용하기 위해서는 입자들이 견고한 구조를 갖도록 후처리 공정이 필요하다. 따라서, 입자성장 반응으로 제조된 실리카 입자들이 물리적으로 견고해지도록, 오토클레이브(autoclave)내에서 실리카 슬러리를 약 1~2 시간 동안 수열처리를 하였다.

이러한 열처리의 효과를 알아보기 위해서 열처리를 거치지 않은 실리카 슬러리와 거친 실리카 슬러리를 각각 사용하여 실리콘 웨이퍼 연마 실험을 수행하였고, 연마 실험 결과를 도 6과 같이 실리콘 웨이퍼 표면의 제거 속도를 실리카 슬러리의 첨가제 조성에 대해서 도시하였다. 도 6(a)는 열처리를 거치지 않은 실리카 슬러리를 사용하여 연마한 결과이고 도 6(b)는 오토클레이브(autoclave)내에서 90분간 수열처리를 거친 실리카 슬러리를 사용하여 열처리를 수행한 제거 속도를 도시한 것이다.

이 결과에서 알 수 있듯이, 본 발명에서 사용한 첨가제의 농도 범위 (Monoethanolamine: 0~0.8 wt%, TMAH: 100~500ppm)에서는 실리콘 웨이퍼 표면의 제거 속도는 농도에 크게 영향을 받지 않음을 알 수 있다. 따라서, 실리콘 웨이퍼 표면의 제거 속도는 입자의 물리적인 강도에 크게 영향을 받게 되고, 이러한 양상은 도 6(a)의 결과에서 수열처리하지 않은 실리카 슬러리(AG, LG)에 비해서 열분해법으로 제조된 실리카 슬러리(OX)가 높은 제거 속도를 보이는 것으로 확인 할 수 있다.

또한, 본 발명에 의해서 제시된 오토클레이브(autoclave)에 의한 수열처리 효과는 도 6(b)에서 확인 할 수 있다. 수열처리를 거친 실리카 슬러리 (calcination)가 수열처리를 거치지 않은 실리카 슬러리(uncalcination)에 비해서 10배에 가까운 높은 웨이퍼 표면의 제거 속도를 보이고 있다.

<실시예 4> 실리카 슬러리를 사용하여 연마한 실리콘 웨이퍼 표면의 연마 결과

상용화된 실리카 입자를 성장 핵으로 사용하여 전처리를 거친 후, 입자 성장 반응과 수열처리 과정을 거쳐 실리카 슬러리를 제조하였다. 이렇게 제조된 실리카 슬러리를 사용하여 실리콘 웨이퍼 연마 실험을 수행하였고, AFM(atomic force microscopy)을 사용하여 연마된 실리콘 웨이퍼의 표면의 평탄도를 분석하여 도 7에 나타내었다.

SRAG는 열분해 실리카를 성장핵으로 사용하여 제조한 실리카 슬러리이고, SRLG는 콜로이드 실리카를 성장핵으로 하여 제조한 실리카 슬러리이다. 또한 SRMix는 SRAG와 SRLG를 무게비로 1:1로 섞어 제조한 실리카 슬러리이고 각각의 슬러리 조성은 도 6(b)에 나타내었다.

웨이퍼 표면의 제거 속도에서는 입자의 크기가 가장 큰 SRAG가 가장 높은 결과를 보였고, 웨이퍼 표면의 평탄화 정도에서는 입자의 크기가 가장 작고 고른 크기 분포를 보이는 SRLG가 가장 좋은 결과를 보였다. 또한, 이들의 혼합물의 경우는 웨이퍼 표면의 제거 속도와 웨이퍼 표면의 평탄화 정도에서 모두 SRAG와 SRLG 결과의 사이에 위치함을 보여 주고 있다.

도 7의 AFM 결과에 사용된 SRAG, SRLG 및 SRMix의 조건은 다음의 표 3과 같다.

<표 3> SRAG, SRLG 및 SRMix의 조건

구분	SRAG	SRLG	SRMix
제거속도	(0.3677 μ m/min)	(0.3195 μ m/min)	(0.3567 μ m/min)
RMS 평탄화 정도	35.9	19.1	33.1
평균 평탄화 정도	29.3	14.6	24.6

<비교예> 성장 핵을 사용하지 않는 입자제조 실험

성장핵을 사용하지 않은 순수한 TEOS의 가수분해·축중합 반응을 통해 실리카 입자를 제조할때의 반응물의 조성은 다음의 표 4와 같으며, 이렇게 제조된 실리카 입자의 모양과 크기는 도 1과 같다.

이 결과에서 알 수 있듯이, 제조된 실리카 입자의 크기는 반응에 참여한 TEOS의 양에 비례함을 알 수 있었고, TEOS의 양이 증가하여 입자의 크기가 증가 할수록 입자들의 크기 분포가 커짐을 알 수 있다. 그리고, 성장 핵을 사용하지 않은 솔젤법을 사용하여 제조한 입자의 크기는 30~40nm 와 70~90nm정도의 크기분포를 가지며 상당히 균일한 구형 입자를 가짐을 알 수 있다. 하지만 이러한 순수한 TEOS만의 가수분해·축중합 반응을 통해 제조된 실리카 입자 분산액의 경우 그 무게 분율이 매우 낮으며, 반응의 전구체인 TEOS의 가격이 너무 높아서 실제 상용화에 큰 문제가 된다. 따라서 보다 높은 수율을 얻고 제조원가를 낮추기 위해서는 기존의 상용화된 열분해 실리카나 콜로이드 실리카를 성장핵으로 하여 입자를 성장시키는 것이 경제성과 대량 생산에 유리한 장점을 갖는다.

<표 4> 성장핵을 사용하지 않은 솔젤법으로 제조한 실리카 입자의 반응조건

반응물	ST 1	ST 2
TEOS	22.39ml	66.99 ml
H ₂ O	77.4ml	77.4ml
Ethanol	309ml	309ml
NH ₄ OH	3ml	3ml
pH	11.7	11.7

발명의 효과

스토버(Stober) 방법에 의해서 제조된 구형의 실리카 입자들의 경우 무게분율이 너무 낮으며(4wt% 이하), 반응물인 TEOS의 가격이 매우 고가인 단점을 지닌 반면, 스토버(Stober)의 방법으로 제조된 실리카 입자들의 경우 매우 균일하고 순도가 매우 높다는 장점을 지닌다.

본 발명에 의하면 비교적 가격이 저렴하고 널리 상용화되어 있는 실리카(열분해 실리카, 콜로이드 실리카)를 성장 핵으로 사용하여 TEOS를 물과 가수분해·축중합 반응을 시켜 성장시킴으로써 스토버(Stober) 방법의 단점인 무게분율을 높일 수 있고(5~10wt%), 비교적 가격이 저렴한 실리카를 핵으로 사용함으로써 입자 제조에 사용되는 고가의 TEOS의 양을 줄일 수 있어, 스토버(Stober) 방법의 장점인 매우 균일하고 순도가 매우 높은 구형 실리카 입자를 경제적으로 제조할 수 있다.

또한, 이렇게 제조된 실리카 입자가 분산되어있는 용매를 감압 증류법과 원심분리법을 사용하여 알코올에서 물로 치환한 후 오토클레이브를 사용하여 수열처리를 수행하여 실리콘 웨이퍼 표면의 제거속도를 향상시키고 웨이퍼 표면의 평탄도를 향상시킬 수 있는 실리카 슬러리를 제조할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1. 실리카 입자를 성장핵으로 하여 염기 분위기에서 테트라에틸로쏘실리케이트(tetraethylorthosilicate)를 물과 가수분해 및 축중합 반응을 시키는 입자성장 단계와 성장한 실리카 입자 분산매를 감압증류에 의해 알코올 용매상에서 수용액상으로 치환한 후 수열처리하는 단계로 이루어진 웨이퍼 폴리싱용 실리카 슬러리의 제조 방법.

청구항 2. 제 1항에 있어서, 실리카 입자는 열분해 실리카 또는 콜로이드 실리카임을 특징으로 하는 웨이퍼 폴리싱용 실리카 슬러리의 제조 방법.

청구항 3. 제 1항에 있어서, 감압증류는 물과 암모니아 수용액의 혼합액으로 입자의 표면 전하를 유지하거나 높임을 특징으로 하는 웨이퍼 폴리싱용 실리카 슬러리의 제조 방법.

청구항 4. 제 1항에 있어서, 수열처리는 오토클레이브(autoclave)에서 1~2 시간 동안 수행함을 특징으로 하는 웨이퍼 폴리싱용 실리카 슬러리의 제조 방법.

청구항 5. 제 1항에 있어서, 알코올은 메틸알코올, 에틸알코올, 프로판올 또는 부탄올을 사용함을 특징으로 하는 웨이퍼 폴리싱용 실리카 슬러리의 제조 방법.

청구항 6. 제 1항에 있어서, 입자성장 단계는 침강법, 불밀과 페인트 셰이커 및 소니케이션 처리를 거치는 일련의 공정으로 성장핵 입자를 전처리 함을 특징으로 하는 웨이퍼 폴리싱용 실리카 슬러리의 제조 방법.

도면

도면 1a

도면 1b

도면 2a

도면 2b

도면 2c

도면 2d

도면 3a

도면3b

도면3c

도면3d

도면4a

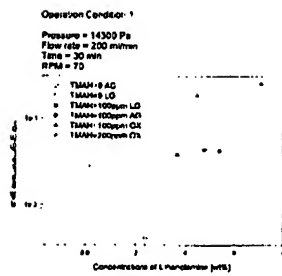
도면4b

도면4c

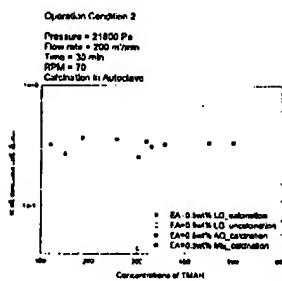
도면5a

도면5b

도면6a



도면6b



도면7a

도면7b

도면7c